

Reference D7

Japanese Patent Kokai No. 58-180537

Laid-opening date: 22 October 1983

Application No.: 57-63598

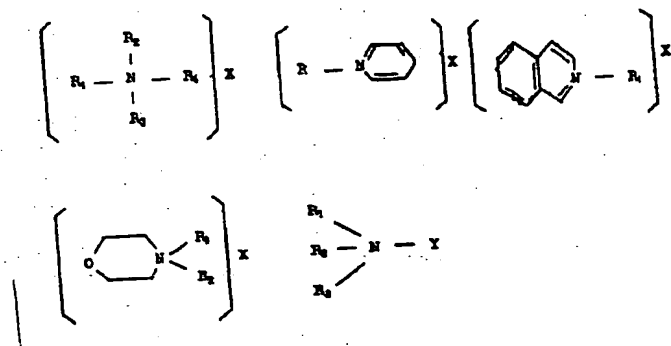
Filing date: 16 April 1982

Applicant: KK SHISEIDO, Tokyo

Title: Water absorbing sponge and method for manufacturing the sponge

Claims:

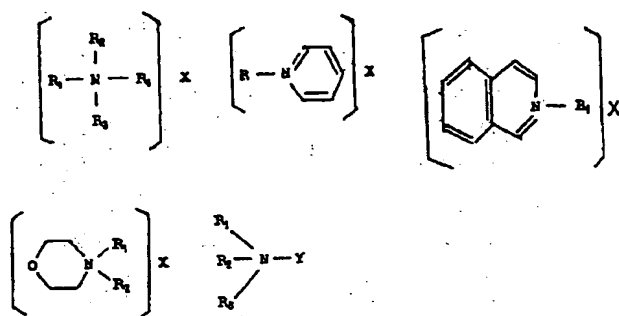
1. A water-absorbing sponge containing one or more of acrylonitrile/butadiene rubber, carboxyl-modified acrylonitrile/butadiene rubber, a quarternary ammonium salt expressed by the general formula



[wherein R1, R2, R3 and R4 show any of alkyl group, benzyl group and polyoxyalkylene group represented by the general formula  $\begin{array}{c} R' \\ | \\ (-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-) \end{array} m\text{H}$  (wherein R' represents H or CH3 and m an integer of 1-30), at least one of them is a lipophilic group (which represents straight chain alkyl group having carbon numbers of 10 to 22, branched alkyl group, or alkyl group having in the group a functional group such as unsaturated bond, benzene ring, hydroxyl group, ether bond, ester bond or amide bond), and the rest is alkyl group having carbon number of 1-3, monohydroxyalkyl group, benzyl group or polyoxyalkylene group (wherein R' is H or CH3 and m is 1-30); x is halogen or a low alkyl sulfate; y is an

inorganic acid or a lower fatty acid], and a tertiary amine salt.

2. A method for manufacturing a water-absorbing sponge characterized in that a continuously foamed spong in which 0.5 to 20 parts by weight of a carboxyl-modified acrylonitrile/butadiene rubber latex is blended with 100 parts by weight of an acrylonitrile/butadiene rubber latex, said sponge thus blended is immersed into an aqueous medium solution of one or more of a quarternary ammonium salt or a tertiary amine salt represented by the formula



[wherein R1, R2, R3 and R4 show any of alkyl group, benzyl group and polyoxyalkylene group represented by the general formula

$\begin{array}{c} R' \\ | \\ (-CH-CH_2-O-) \end{array} mH$  (wherein R' represents H or CH3 and m an integer of 1-30), at least one of them is a liphophilic group (which

represents straight chain alkyl group having carbon numbers of 10 to 22, branched alkyl group, or alkyl group having in the group a functional group such as unsaturated bond, benzine ring, hydroxyl group, ether bond, ester bond or amide bond), and the rest is alkyl group having carbon number of 1-3, monohydroxyalkyl group, benzyl group or polyoxyalkylene group (wherein R' is H or CH3 and m is 1-30); x is halogen or a lw2C alkylsufate; y is an inortanic acid or a lower fatty acid], and one or more of said quarternary ammonium salt and tertiary amine salt in said solution are saturation adsorbed whereafter said sponge is drawn up from said solution

and then dried.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—180537

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 9/40

識別記号  
CEQ

庁内整理番号  
7438—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 吸水性スポンジ体及びその製造法

奈良県生駒郡三郷町美松ヶ丘東  
2—143

① 特 願 昭57—63598

⑯ 発 明 者 富田健一

② 出 願 昭57(1982)4月16日

東京都北区岩淵町15の9

⑦ 発 明 者 小山明彦  
柏原市今町2丁目6—21

⑰ 出 願 人 株式会社資生堂  
東京都中央区銀座7丁目5番5号

⑧ 発 明 者 原阜一

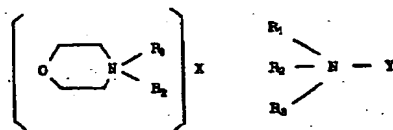
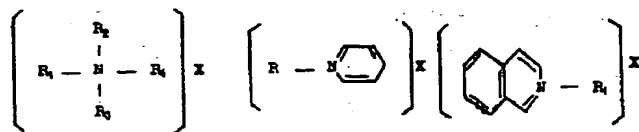
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性スポンジ体及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. アクリロニトリルブタジエンラバーとカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンラバー及び一般式



(但し、式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はアルキル基、ベンジル基又は、一般式  $\begin{array}{c} R' \\ | \\ -OH-OH_2-O- \end{array}$  ( $R'$  は H 又は  $OH_2$  を示し、 $n$  は 1—20 の整数を示す) で表わさ

れるポリオキシアルキレン基のいずれかを示し、そのうちの少なくとも1個は親油性基(炭素数10—22の直鎖アルキル基、分枝アルキル基又は基中に不飽和結合、ベンゼン環、水酸基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合等の官能基を有するアルキル基を表わす)であり、残りは炭素数1—3のアルキル基もしくはモノヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基又は  $R'$  が H 又は  $OH_2$  で  $n$  が 1—20 のポリオキシアルキレン基のいずれかである。X はハロゲン原子又はアルキル基の炭素数が1ないし2のアルキル硫酸基を示す。Y は無機酸もしくは低級脂肪酸を示す)

で表わされる第4級アンモニウム塩、第3級アミン塩の1種又は2種以上(と配合して)を

2. アクリロニトリルブタジエンラバーラテックス100重量部に対してカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンラバーラテックスを0.5—20重量部配合してなる連続気泡スポンジ体を一般式



オン界面活性剤を吸着させることにより、親水性、吸水性を与える方法が記載されている。しかし、この吸着は単なる物理吸着であるため、使用の都度水で絞って使われるというスポンジの性格から、次第にカチオン界面活性剤が離脱し、親水性、吸水性が減少していくという欠点を有する。又、初期の親水性、吸水性にしても市場に提供する製品としてはさらに向上させることが望ましいものである。

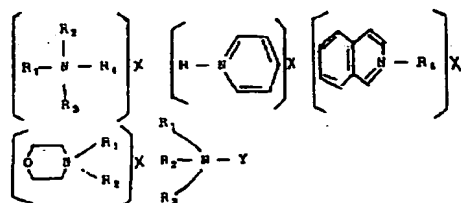
本発明者らはこのような事情に鑑み、NBRスポンジ中にカチオン界面活性剤を補綴する官能基を導入できればNBRスポンジの親水性、吸水性を飛躍的に改良でき、しかもその効果が長期に亘って持続するのではないかと考え、各種の添加剤について鋭意研究を重ねた結果、カルボキシル酸性NBRがこの目的に合致し、しかも予想外の結果としてNBRスポンジの使用性(肌当りの良さ)も同時に向上させることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

シアルキル基あるいはベンジル基又はRがH又はCH<sub>3</sub>でnが1~30のポリオキシアルキレン基のいずれかである。Xはハロゲン原子又はアルキル基の炭素数が1ないし2のアルキル硫黄基を示す。Yは無機酸もしくは低級脂肪酸を示す)で表わされる第4級アンモニウム塩、第3級アミン塩の1種又は2種以上なる吸水性スポンジ体

及び

2. NBRラテックス100重量部に対してカルボキシル酸性NBRラテックスを05~20重量部配合してなる連続気泡スポンジ体を

一般式

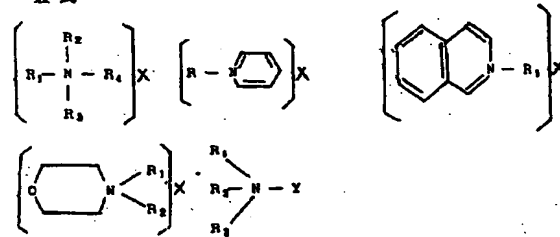


(但し、式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はアルキル基、ベ

すなわち、本発明は

1. NBRとカルボキシル酸性NBR及び

一般式



(但し、式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はアルキル基、ベ

ンジル基又は、一般式 $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} n \text{H}$  (RはH又はCH<sub>3</sub>を示し、nは1~30の整数を示す)で表わされるポリオキシアルキレン基のいずれかを示し、そのうちの少なくとも1個は親油性基(炭素数10~22の直鎖アルキル基、分岐アルキル基又は基中に不飽和結合、ベンゼン環、水酸基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合等の官能基を有するアルキル基を表わす)であり、残りは炭素数1~3のアルキル基もしくはモノヒドロキ

シアルキル基又は、一般式 $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} n \text{H}$  (RはH又はCH<sub>3</sub>を示し、nは1~30の整数を示す)で表わされるポリオキシアルキレン基のいずれかを示し、そのうちの少なくとも1個は親油性基(炭素数10~22の直鎖アルキル基、分岐アルキル基又は基中に不飽和結合、ベンゼン環、水酸基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合等の官能基を有するアルキル基を表わす)であり、残りは炭素数1~3のアルキル基もしくはモノヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基又はRがH又はCH<sub>3</sub>でnが1~30のポリオキシアルキレン基のいずれかである。Xはハロゲン原子又はアルキル基の炭素数が1ないし2のアルキル硫黄基を示す。Yは無機酸もしくは低級脂肪酸を示す)で表わされる第4級アンモニウム塩、第3級アミン塩の1種又は2種以上の水性媒体溶液中に浸漬し、該溶液中の該第4級アンモニウム塩、第3級アミン塩の1種又は2種以上を飽和吸着させた後、該溶液から引き上げ、乾燥させることを特徴とする吸水性スポンジ体の製造法を提供するものである。

本発明で用いられる NBR ラテックスは、市販の NBR ラテックスであれば何でも良いが、ラテックス中の固型分が 60% 以上であることが望ましい。60% 以下であるとスポンジにした場合に、均一微細な連続気泡が得られない。

固型分は多い方が、他の成分の添加量が自由に加减できるので好ましいが、ラテックス中で固型分の固まりができてしまうという理由から、一般的には 67% 以上のものは市販されていない。

本発明で用いられるカルボキシル変性 NBR ラテックスは NBR ラテックスにアクリル酸モノマーを共重合させたもので、ニボル 1871 の商品名で日本ゼネン社から入手でき、その固型分は 40% 程度である。カルボキシル変性 NBR ラテックスの添加量は、NBR ラテックス 100 重量部に対して 0.5 重量部から効果があるが、混合ラテックスの固型分が 60% 以下になると良好なスポンジ体が得にくくなるので、例えば固型分 66% の NBR ラテックスを使用した場合、40% 固型分のカルボキシル変性 NBR ラテックスであれば、その配合量は 20 重量部

までに抑える必要がある。故に、好ましいカルボキシル変性 NBR の配合量は NBR ラテックスの固型分が 60~66% でカルボキシル・変性 NBR の固型分が 40% の場合 0.5~20 重量部であるが、親水性、吸水性を十分に与え、しかも均一で良好なスポンジを得る観点からすると、さらに好ましくは 3~10 重量部である。

本発明に用いられる上記一般式で表わされるカチオン界面活性剤としてはデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、2-オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、2-オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、2-オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヤシアルキルトリメチルアンモニウムクロリド、硬化牛脂アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルジ

メチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ヤシアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ミリストアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジイソブチルフェノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジイソブチルクレソキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ドデシルピリジニウムクロリド、テトラデシルピリジニウムクロリド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、オクタデシルピリジニウムクロリド、セチルオキシメチルピリジニウムクロリド、ステアラミドメチルピリジニウムクロリド、ラウラミドメチルピリジニウムクロリド、オレイルアミドメチルピリジニウムクロリド、ラウリルイソキノリニウムクロリド、エチルラウリルモルホリニウムブロマイド、エチルミリスチルモルホリニウムブロマイド、エチルセチルモルホリニウムブ

ロマイド、ジ(ポリオキシエチレン(2)) (2-ヒドロキシエチル)オクタデシルアンモニウムクロリド、(ここでポリオキシエチレンの後に括弧で付した数字はエチレンオキシドの付加数を表わす)等の第 4 級アンモニウム塩、さらには、ドデシルジメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、(ジポリオキシエチレン(19))オクタデシルアンモニウムクロリド(ここでジポリオキシエチレンの後に括弧で付した数字は 2 つのポリオキシエチレン基を形成するエチレンオキシドの総付加数を表わす)(ジポリオキシプロピレン(21))ドデシルアンモニウムクロリド(ここでジポリオキシプロピレンの後に括弧で付した数字は 2 つのポリオキシプロピレン基を形成するプロピレンオキシドの総付加数を表わす。)等の 3 級アミン塩があげられる。

なお、本発明に用いられる第 4 級アンモニウム塩及び第 3 級アミン塩は、炭素数が 10~22 の親油性基を有するものであるが、特に好ましいものは炭素数が 12~20 の親油性基を有するものである。

本発明における上記カチオン界面活性剤の水性媒体中の濃度は基体とする連続気泡性スポンジ体に対するカチオン界面活性剤の「飽和吸着量」が水性媒体中に存在する濃度であれば良い。基体とするスポンジ体のカチオン界面活性剤吸着量はスポンジ体の硬度、気泡状態（気泡径、連続の形状）等の違いにより異なるが、ここでいう「飽和吸着量」とは、基体をカチオン界面活性剤の水性媒体溶液に浸漬すると、カチオン界面活性剤が基体に吸着されて行き、溶液中のカチオン界面活性剤の濃度は低くなって行くが、一定時間後には一定となる。この場合のカチオン界面活性剤の水性媒体溶液の初濃度と、基体に飽和吸着した後の一定した水性媒体溶液の濃度の差から、基体に吸着したカチオン界面活性剤の量が求められ、この量を「飽和吸着量」という。なお、基体に吸着したカチオン界面活性剤の吸着量を分析する方法としては、ソックスレー抽出装置を用いクロロホルムで抽出後、常法のカチオン界面活性剤の定量法で求めることもできる。

次に本発明の効果について説明する。NBRの連続気泡性スポンジ体は連続気泡組織であるため、毛管現象による若干の吸水性は有しているが、分子構造そのものは親水性を保有していないため、分子構造中にOH基を有するポリビニルアセタール系多孔質物質よりなるスポンジに比し親水、吸水性が劣るものである。しかし、本発明で得られるスポンジではNBRラテックスにカルボキシル変性NBRラテックスを配合することにより、スポンジ基体中にカルボキシル基が導入されているので、カチオン界面活性剤を化学的に吸着させることができ、もって優れた親水性、吸水性を付与することができ、しかもその効果がスポンジの使用に伴う2次的な水洗などによっても低下せず、永続する。

カルボキシル変性NBRの配合、カチオン界面活性剤の吸着によっても、NBRスポンジの油になじみやすく柔軟で乾燥時にも硬くならないという性質は全く損なわれないうばかりか、肌当りなどの使用感触は、かえって大幅に向上する。

「飽和吸着量」以上のカチオン界面活性剤は、もはや基体には吸着されず、水性媒体中に残存している。基本を浸漬する前のカチオン界面活性剤水性媒体溶液が「飽和吸着量」以下の活性剤量しか存在しないものである場合には、基体に活性剤が均一に吸着せず吸水性にばらつきを生じ、例えばバフとして化粧品に使用した場合、化粧品のつきが均一でなく、使用上問題がある。

なお、界面活性剤としては周知の如くカチオン界面活性剤の他にアニオン、非イオン、両性の各界面活性剤が存在するが、カチオン界面活性剤を使用した場合は基体に吸着し、2次水洗等でも脱離しないが、これに対し、アニオン、非イオン、両性界面活性剤を使用した場合は、接触吸着では2次水洗で容易に脱離してしまう。

本発明のスポンジ体には、上記の必須成分に加えて、必要に応じて石けん、ゲル化増感剤、いおう、加微促進剤、酸化亜鉛等が配合される。これらの配合剤は分散液、あるいは水溶液の形で混合ラテックスに添加される。

以上のように、本発明で得られるスポンジは化粧用バフに用いた場合に、水性の化粧料に対しても、また油性の化粧料に対しても親和性が良く、バフに化粧料が良く取れ、化粧料の肌上へののりも良く、さらに肌当りも柔軟で使用感の優れたバフということができる。しかも単にNBRスポンジにカチオン界面活性剤を物理的に吸着させた場合（特開昭55-152727）には、使用に伴う2次的な水洗などによりカチオン界面活性剤が次第に流出し、親水、吸水効果が減少するが、本発明の場合、カチオン界面活性剤は化学的に吸着されるので水洗等によっても流出せず、初期効果が高い上に、効果が永続するので、実際の使用条件下では理想的なスポンジということができる。

又、ポリビニルアセタール系スポンジ体はもちろん、NBRスポンジ体においても微生物による劣化が生じやすいことが知られているが、本発明による場合には、必要に応じて抗菌性を付与することもできる。即ち、第4級アンモニウム塩には抗菌性を有するものが多く、従って抗菌性を持つ第



4 級アンモニウム塩を用いて本発明を実施するときにはスポンジに永続的な抗菌性をも兼備させることができる。一言すると、本発明において用いる第4級アンモニウム塩の中には公知の殺菌剤、例えばセチルピリジニウムクロリド、ベンザルコニウムクロリド、フェノキシエチルジメチルドデシルアンモニウムブロマイド、ベンゼトニウムクロリド、アシルコラミノフォルミルメチルピリジニウムクロリド等も含まれ、これらを使用した場合には極めて高い抗菌効果が保持され、長期にわたって微生物劣化を阻止しようという優れた面をも有するのである。

次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

(以下余白)

ジを30回水洗した後の吸水量の経時変化を第2図に示す。なお、比較の為、ポリビニルアセタールスポンジ体、未処理のNBRスポンジ体、カルボキシル変性NBRを配合していない単なるNBRスポンジ体に実施例1と同様の方法でジイソブチルフェノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリドを吸着させたスポンジ体、及びシルクパウダー添加NBRスポンジ体について併せて示した。

(スポンジ体の吸水量の経時変化の測定法)

第1図に示す、スポンジ体の吸水量の経時変化の測定は、次の方法による。各スポンジ体の重量を予め測定しておく。その各々を水の上に静かに浮かせ、10、20、30、50、120、180秒後、静かに取り出し、重量を測定、単位体積当りの水分含量を求めた。

第1図から、本発明の方法による改質品はポリビニルアセタール単体スポンジ体、未処理のNBRスポンジ体、カルボキシル変性NBRを含まない単なるNBRラテックススポンジをカチオン界面活性剤

#### 実施例1

基体として、NBRラテックス固型分66% (日本ゼオン製ニポールLX 531-B) 100重量部にカルボキシル変性NBR固型分40% (日本ゼオン製ニポール1571) 6重量部配合したNBRスポンジ体を次の組成からなる溶液(50℃)に浸漬する。

ジイソブチルフェノキシエトキシエチル ジメチルベンジルアンモニウムクロリド	40 g
水	20 g

10分後にスポンジ体を取り出し、水洗後脱水し、乾燥させて製品を得る。このスポンジは乾燥時にも硬化することなく、柔軟で、親水性、吸水性に優れ、化粧用パフとして水性及び油性の両方の化粧料に対して親和性が良好で、いわゆる化粧品のノリ、のび性能が良く、肌への当りもソフトで使用感の好ましいものであった。しかも、上記の親水性、吸水性及び抗菌性は2次の水洗によっても劣化することはなかった。

実施例1により得たスポンジ体の吸水量の経時変化を第1図に、また、実施例1により得たスポン

で処理したスポンジ体、及びシルクパウダー添加NBRスポンジ体等と比べて吸水性の面で、遙かに優れていることが解る。このことにより工業用吸水ロール類、印材、化粧用パフ等を使用して従来品に比べ好適な性能を有することは明らかである。なお、前出特開昭51-38351号公報記載の発明による製品は、ポリビニルアセタール単体スポンジ体とはほぼ同程度の親水、吸水性を有することが記載されているので、本発明の方法による製品の方が明らかに優れているといえよう。

第2図にはスポンジ体をその都度新しい水道水で水洗した後、第1図と同じ方法で測定したスポンジ体の経時の吸水量変化を示した。これから明らかのように、カルボキシル変性NBRを含まない単なるNBRラテックススポンジは水洗によって吸水性が約半に減少し、水で使用するスポンジとしてはやや水の含みが悪くなっているのに対し、実施例1のスポンジは初期の性能をそのまま保っていることがわかる。

次に実施例1によるスポンジ体の抗菌効果を表-

明細書の修正(内容に変更なし)

第23頁

(抗菌力試験法)

表-1で示した抗菌効果の測定は、次の方法により行った。

実施例1による製品、NBRスポンジ体、ポリビニルアセタール単体スポンジ体を4cm×4cm×1cmに切り、それぞれ乾燥したものをサンプルとする。直径20cmの陽子シャーレに脱脂綿を敷き、十分水をしみ込ませる。各サンプルにつき、1つはそのまま、他の1つは1/2倍希釈したヘンネル<sup>①</sup>に培地を各×10mlずつしみ込ませて並べる。予め菌により変色したスポンジ体より分離した、クラドスポリウム (Cladosporium) 属ペニシリウム

(penicillium) 属、アスペルギルス (Aspergillus) 属の3種の菌株のそれぞれ一白金耳を殺菌ラビゾール (日本油脂株式会社製造) 水10mlに加えて得た混合孢子水をサンプルに均一に噴霧し、蓋をして25℃恒温槽で培養、6週間後の菌の発育状況を観察する。

判定は次の4段階で表示する。

表-1

(菌接種培養6週間後)

	菌接種試験		ヘンネル <sup>①</sup> に培地+菌接種試験	
	未処理	30回水洗後	未処理	30回水洗後
実施例1	-	-	-	-
未処理のNBRスポンジ体	+	+	+++	+++
NBRスポンジ体にジイソブチルフェノキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリドを吸着させたスポンジ体	-	-	-	+
ポリビニルアセタール単体スポンジ体	+++	+++	+++	+++

- (-) : 菌の発育が全く見られない。  
 (+) : 部分的に菌の発育が見られる。  
 (++) : かなり菌の発育が見られる。  
 (+++) : 全面に菌の発育が見られる。

## 実施例2-32

表-2に挙げた各カチオン界面活性剤を各30g用いた他は実施例1と全く同様にして各製品を作った。その結果を表-2に示す。

なお、比較のため炭素数が8のもの、アルキレンオキシドの付加数が36、42のもの並びにカチオン性ポリマーを用いた場合の結果についても併せて掲げた。

(以下余白)

表2 明細書の修正(内容に変更なし) 第26頁~第29頁

実施例	カチオン界面活性剤		親水、吸水性		抗菌効果	
	一般式	R	未処理	水洗30回後	未処理	水洗30回後
2		C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	△	△	△	△
3		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	○	○	○	○
4	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	○	○	○	○
5		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	○	○	○	○
6		C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	○	○	○	○
7		C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	○	○	×	×
8		C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	○	○	×	×
9	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	○	○	○	○
10		C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	○	○	○	○
11		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -CO-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	○	○	○	○
12	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	○	○	×	×
13		C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	○	○	×	×
14		C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	△	△	×	×

(以下余白)

実施例 番号	カチオン界面活性剤		親水、吸水性		抗菌効果	
	一般式	R	未処理	水洗 30回後	未処理	水洗 30回後
15		$C_{20}H_{42}$	△	△	△	△
16		$C_{12}H_{26}$	○	○	○	○
17		$C_{10}H_{22}$	○	○	○	○
18	$\left[ R-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right] Cl$	$C_{10}H_{22}$	○	○	○	○
19		$C_{10}H_{22}-O-CH_2-$	○	○	○	○
20		$C_{12}H_{25}-O-CH_2-$	○	○	×	×
21		$C_{11}H_{23}COOC_2H_5NHCH_2-$	○	○	×	×
22		$C_{17}H_{35}COOC_2H_5NHCH_2-$	○	○	×	×
23	$\left[ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right] Br$		○	○	○	○
24	$\left[ \begin{array}{c} (C_2H_5O)_3H \\   \\ C_{12}H_{25}-N-O_2H_2OH \\   \\ (C_2H_5O)_3H \end{array} \right] Cl$		○	○	×	×

実施例 番号	カチオン界面活性剤		親水、吸水性		抗菌効果	
	一般式	R	未処理	水洗 30回後	未処理	水洗 30回後
25	$\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_{12}H_{25}-N-(C_2H_5O)_3H \\   \\ (C_2H_5O)_3H \end{array} \right] Cl$	$X+Y=2$	○	○	×	×
26	$\left[ \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right] Br$	R				
27		$C_2H_5$	○	○	○	○
28		$C_2H_5$	○	○	○	○
29	$\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ R-N \\   \\ CH_3 \end{array} \right] HOCl$	$C_{12}H_{25}$	○	○	×	×
30		$C_{12}H_{25}$	△	△	×	×
31	$\left[ \begin{array}{c} (C_2H_5O)_3H \\   \\ R-N \\   \\ (C_2H_5O)_3H \end{array} \right] HOCl$	R				
32		$C_{12}H_{25}$	○	○	×	×

実施例 番号	カチオン界面活性剤		親水、吸水性		抗菌効果	
	一般式	R	未処理	水洗 30回後	未処理	水洗 30回後
比較例	$\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ R-N-CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array} \right] Cl$	$C_8H_{17}$	×	-	×	-
例	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\   \\ CH_3-N-(CH_2CH_2O)-H \\   \quad   \\ C_2H_5 \quad CH_3 \end{array}$	n=36	×	-	×	-
		n=42	×	-	×	-
比較例	ポリマー-JR-30M (ユニオンカーバイド社製造)		×	-	×	-
比較例	Galquat 734 (ガフ社製造)		×	-	×	-
比較例	Marquat 350 (メルク社製造)		×	-	×	-

判定は下記記号により示す。

記号	親水、吸水性及び抗菌効果
○	処理効果 有
△	若干有
×	全く無し

## 実施例33

基体として、HBRラテックス固型分66%（日本ゼオン製ニボールLX 651-B）10重量部にカルボキシル変性HBRラテックス固型分40%（日本ゼオン製ニボール571）18重量部配合したHBRスポンジ体を用い、これを次の組成からなる溶液（50℃）に浸漬する。

ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド 20g

ドデシルピリジニウムクロリド 20g

水 40g

10分後に基体に上記溶液を均一に含浸させて取り出し、水洗後脱水し、乾燥させて製品を得る。この製品は乾燥時にも硬化することなく、柔軟で親水性、吸水性、抗菌性に優れ、化粧用パフとして水性及び油性の両方の化粧品に対して親和性が良好で、いわゆる化粧品ののり、のび性能がよくしかも肌への当りもソフトで使用感の好ましいものであった。しかも、その親水、吸水性効果及び抗菌効果は水洗30回後も全く減少することがなかった。

## 実施例 34

基体として、NBRラテックス固型分66%（日本ゼオン製ニポール LX 551-B）100重量部にカルボキシル変性NBRラテックス固型分40%（日本ゼオン製ニポール 1571）1重量部配合したNBRスポンジ体を用い、これを次の組成からなる溶液（50℃）に浸漬する。

ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド	20 g
ドデシルジメチルアンモニウムクロリド	20 g
水	40 l

10分後に基体に上記溶液を均一に含浸させて取り出し、水洗後脱水し、乾燥させて製品を得る。この製品は乾燥時にも硬化することなく、柔軟で親水性、吸水性に優れ、抗菌性もあり、化粧用パフとして水性及び油性の両方の化粧品に対して親和性が良好で、いわゆる化粧品ののり、のび性能がよく、しかも肌への当りもソフトで使用感の好ましいものであった。しかも、その親水、吸水性効果及び抗菌効果は水洗30回後も全く変化しなかった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はスポンジ体の吸水量の経時変化を示す。

曲線Aは本発明の方法により処理したカルボキシル変性NBR配合のNBRスポンジ体

曲線Bはカルボキシル変性NBRを含まない単なるNBRスポンジ体を本発明と同じカチオン界面活性剤で処理したスポンジ体

曲線Cはポリビニルアセタール単体スポンジ体

曲線Dは未処理のNBR単体スポンジ体

曲線Eはシルクパウダー8部添加NBRスポンジ体の夫々、吸水量の経時変化を示す。

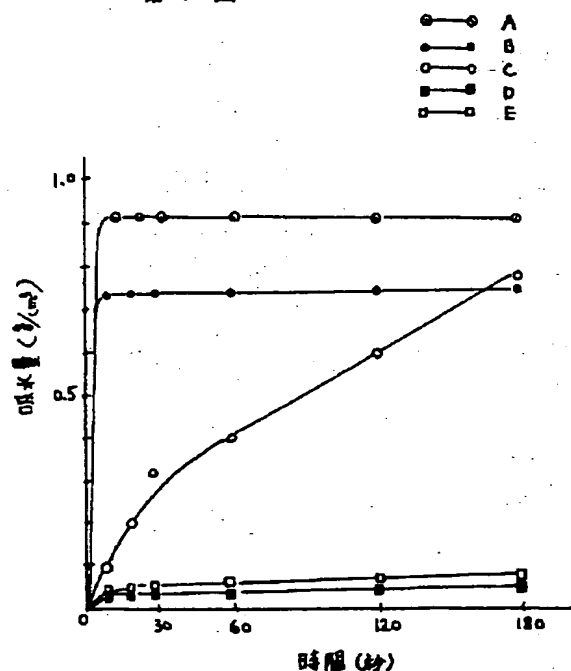
第2図はその都度新しい水道水で30回水洗した後のスポンジ体の吸水量の経時変化を示す。

曲線Aは本発明の方法により処理したカルボキシル変性NBR配合のNBRスポンジ体

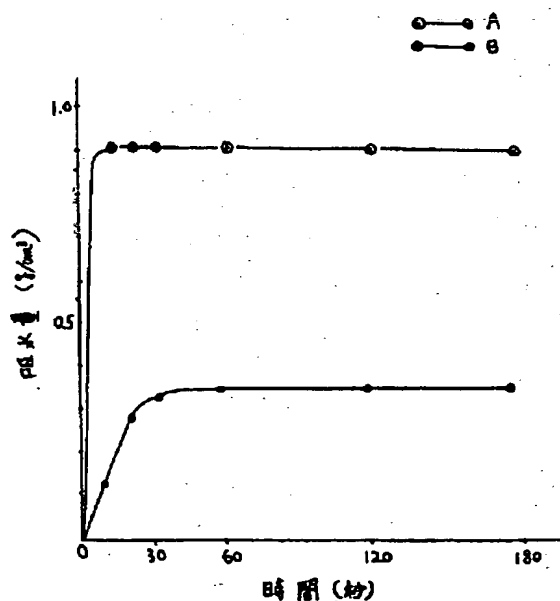
曲線Bはカルボキシル変性NBRを含まない単なるNBRスポンジ体を本発明と同じカチオン界面活性剤で処理したスポンジ体

特許出願人 株式会社 資 生 堂

第1図



第2図



特開昭58-180537 (10)

手続補正書(自発)

昭和57年7月28日



特許庁長官 若杉和夫殿

(2) 明細書第7頁第11行の「補促」を「補配」に補正致します。

(3) 明細書第22頁第1行及び第32頁第10行の「シルクパウダー」を「フィブロン粉末」に補正致します。

以上

1. 事件の表示

昭和57年特許願第63598号

2. 発明の名称

吸水性スポンジ体及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 東京都中央区銀座五丁目5番5号  
名称 (195) 株式会社山本吉兵衛

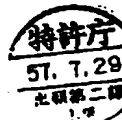
代表者 山本吉兵衛

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第14行、第16行及び第17行の「粉末」を「粉末」に補正致します。



手続補正書(方式)

昭和57年10月10日 山本吉兵衛  
昭和57年8月6日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第63598号

2. 発明の名称

吸水性スポンジ体及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 東京都中央区銀座五丁目5番5号  
名称 (195) 株式会社山本吉兵衛

代表者 山本吉兵衛

4. 補正命令の日付

昭和57年7月9日(発送日 7月27日)

5. 補正の対象

願書及び明細書の「発明の詳細な説明」の欄

a. 補正の内容

(1) 願書

別紙の通り<適用条文(特許法第28条ただし書の規定による特許出願)を正確に記載したもの>

(2) 明細書

第23頁、第26頁、第27頁、第28頁、第29頁の修正  
(内容に変更なし)

